

LIGHT EMITTING DIODE AND ITS MANUFACTURING METHOD

Patent Number: EP1061590
Publication date: 2000-12-20
Inventor(s): IKEDA HITOSHI (JP); SUZUKI KINGO (JP)
Applicant(s): SHINETSU HANDOTAI KK (JP)
Requested Patent: ☐ EP1061590
Application Number: EP19990973592 19991124
Priority Number(s): WO1999JP06533 19991124; JP19980373153 19981228
IPC Classification: H01L33/00
EC Classification: H01L33/00B6B3, H01L33/00B6D
Equivalents: ☐ JP2000196141, TW449936, ☐ WO0041249
Cited Documents:

Abstract

Provided are a light emitting diode (GaAsP LED) made of a gallium arsenide phosphide GaAsP mixed crystal whose luminous intensity is greatly improved as compared with a conventional one, and a fabrication process therefor. In a light emitting diode comprising a pellet a major front surface of which is made of a GaAsP mixed crystal, the major front surface is a rough surface.



Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-196141

(P 2000-196141A)

(43) 公開日 平成12年7月14日(2000.7.14)

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

B 5F041

審査請求 未請求 請求項の数 6

O L

(全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平10-373153

(22) 出願日

平成10年12月28日(1998.12.28)

(71) 出願人 000190149

信越半導体株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

(72) 発明者 鈴木 金吾

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半導
体株式会社磯部工場内

(72) 発明者 池田 均

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半導
体株式会社磯部工場内

(74) 代理人 100080230

弁理士 石原 詔二

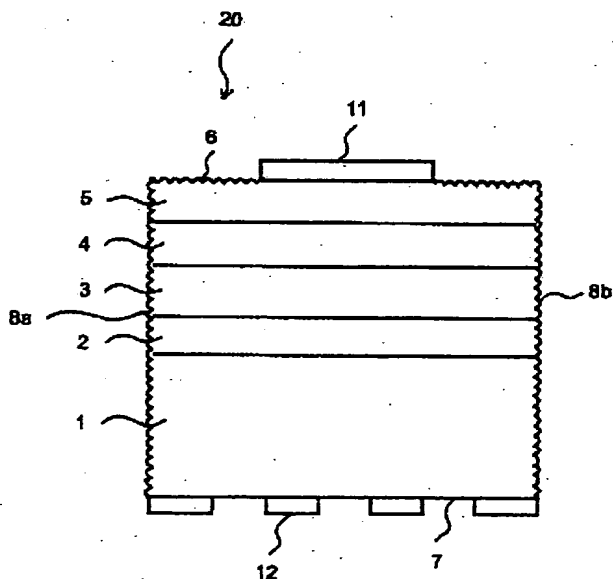
Fターム(参考) 5F041 AA03 CA38 CA67 CA74 CA76

(54) 【発明の名称】 発光ダイオード及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 従来よりも光強度が大幅に改善された燐化砒化
ガリウムGaAsP混晶を構成材料とする発光ダイオード
(GaAsP系LED)、及びその製造方法を提供す
る。

【解決手段】 主表面がGaAsP混晶からなるペレット
を有する発光ダイオードにおいて、前記主表面が粗面で
あるようにした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 主表面がGaAsP混晶からなるペレットを有する発光ダイオードにおいて、前記主表面が粗面であることを特徴とする発光ダイオード。

【請求項2】 前記ペレットの側面部が粗面であることを特徴とする請求項1記載の発光ダイオード。

【請求項3】 前記粗面は、粒径0.3 μ m以上3 μ m以下の微細な凹凸を形成してなることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の発光ダイオード。

【請求項4】 主表面がGaAsP混晶からなるペレットを有する発光ダイオードの製造方法において、前記ペレットをBr₂又はI₂を水溶液中に含むエッチング液で処理して、前記ペレットの少なくとも主表面に微細な凹凸を形成することを特徴とする発光ダイオードの製造方法。

【請求項5】 前記エッチング液は、硝酸、弗化水素、酢酸をさらに含む水溶液であることを特徴とする請求項4記載の発光ダイオードの製造方法。

【請求項6】 前記エッチング液は、Br₂またはI₂が1部に対し、硝酸を40部～80部、弗化水素を40部～300部、酢酸を400部～2000部のモル組成比で含むことを特徴とする請求項5記載の発光ダイオードの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発光ダイオード〔以下、単に「LED (Light Emitting Diodeの略)」と記載することがある。〕及びその製造方法、特に燐化砒化ガリウムGaAs_{1-x}P_x混晶（以下、単に「GaAsP」と記載することがある。）を構成材料とする発光ダイオード（以下、単に「GaAsP系LED」と記載することがある。）及びその製造方法に関する。

【0002】

【関連技術】燐化砒化ガリウムGaAs_{1-x}P_x混晶を構成材料とする発光ダイオードは、混晶率xの組成を変化させることにより禁止帯エネルギー間隙を変化させて、波長583nmの黄色（x=0.90）、波長626nmの橙色（x=0.65）、又は波長648nmの赤色（x=0.50）等を発光させることができ、表示装置等の光源として使用されている。

【0003】一般に、LEDでは高い光強度が要求される。LEDの発光効率、内部量子効率及び取り出し効率によって決まる。内部量子効率はLEDの構成材料の組成により決定されるものであるため、発光効率を高めるためには、LED内部での光吸収による損失や、光放出面と空気との界面での全反射により外部に取り出されない光の損失を抑えることにより取り出し効率を高くする必要がある。

【0004】光の取り出し効率を高くするために、p-n接合を有する半導体ウェーハをチップ状に1つ1つ切

断して得られるペレット (pellet) の表面を粗面化する方法は、既に知られている（特開平4-354382号、特開平6-151959号等）。ペレットの表面を粗面化すると、光放出面と空気との界面で光が全反射する確率が下がるので、取り出し効率を高くすることができると考えられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ペレットの表面を粗面化するには、湿式エッチングが簡便である。例えば、燐化ガリウムGaP系のペレットの場合は、塩酸即ちHCl水溶液によるエッチングで粗面化することができる（特開平4-354382号）。またAlGaAs混晶表面の粗面化には、フッ化水素酸（特開平6-151959号）や硝酸：硫酸＝95：5の混合液（特開平10-200156号）が有効である。

【0006】しかしながら、燐化砒化ガリウムGaAsP混晶に対しては、ペレットの主表面を粗面化するのに好ましいエッチング液の開発に未だ成功しておらず、図6のようにGaAsP混晶系のペレット40の主表面46は鏡面状態のままであった。

【0007】ここで、GaAsP混晶系のペレット40は、例えば、n型GaP単結晶基板41上に、n型GaPエピタキシャル層42、混晶率xが変化するn型GaAs_{1-x}P_x混晶率変化層43、窒素を添加したn型GaAs_{1-x}P_x混晶率一定層44、45を順次積層した後、GaAs_{1-x}P_x混晶率一定層45の表面より亜鉛Znを拡散させて該GaAs_{1-x}P_x混晶率一定層45をp型に反転させて、混晶率一定層44と45の境界にp-n接合を形成し、続いて、主表面46と主裏面47に合金を蒸着して、p側電極51とn側電極52を形成し、最後に、ダイシングによりチップ状に切断することにより得られる。図6において、48a、48bはペレット側面のことであり、ダイシングによりチップ状にする際に、その切断面として主表面46とほぼ直角をなすようにして形成される。なお、ペレット側面は、図6に示される48a、48bの他に、さらに2面ある。

【0008】本発明者は、GaAsP混晶の少なくとも主表面に対して粗面化処理の可能なエッチング液を開発すべく研究を重ねたところ、臭素Br₂又は沃素I₂を水溶液中に含むエッチング液が好適であることを見出した。このエッチング液を用いて種々実験を続けることによって、本発明に到達したものである。

【0009】本発明は、従来よりも光強度が大幅に改善された燐化砒化ガリウムGaAsP混晶を構成材料とする発光ダイオード（GaAsP系LED）、及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、主表面がGaAsP混晶からなるペレットを有する発光ダイオードにおい

て、前記主表面が粗面であることを特徴とする。

【0011】前記ペレットの側面部が粗面であると、より高い取り出し効果を達成することができる。また前記粗面は、粒径 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下の微細な凹凸を形成してなることが好ましい。

【0012】本発明の発光ダイオードの製造方法は、主表面が GaAsP 混晶からなるペレットを有する発光ダイオードの製造方法において、前記ペレットを Br_2 または I_2 を水溶液中に含むエッチング液で処理して、前記ペレットの少なくとも主表面に微細な凹凸を形成することを特徴とする。

【0013】前記エッチング液は、硝酸、弗化水素、酢酸をさらに含む水溶液であることが好ましい。また、前記エッチング液は、 Br_2 または I_2 が 1 部に対し、硝酸を 40～80 部、弗化水素を 40 部～300 部、酢酸を 400 部～2000 部のモル組成比で含むのがさらに好適である。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に、本発明に係る発光ダイオード及びその製造方法について添付図面を参照して詳細に説明するが、これらの実施の形態は例示的に示されるもので、本発明の技術思想から逸脱しない限り種々の変形が可能なことはいふまでもない。

【0015】図 1 は、本発明の燐化砒化ガリウム GaAsP を構成材料とする発光ダイオード用ペレット（以下、単に「 GaAsP 系ペレット」ということがある。）20 をしめす概略断面図である。図 1 に示すように GaAsP 混晶からなる主表面 6 は、光の取り出し効率を良くするために湿式エッチングにより粗面化されており、その粒径が $0.3\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下になるようにエッチング条件が調整されている。

【0016】燐化砒化ガリウム GaAsP 混晶により発光する光は、ピーク波長で黄色の約 580nm から赤色の約 650nm までの 600nm 前後の波長であり、前記ペレット 20 の主表面 6 の粒径がこの波長域よりやや広い $0.3\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下になるように粗面化の程度を調整すると、光の全反射する確率がうまく下がるので、光の取り出し効率が上がるのである。

【0017】光の取り出し効率について、さらに詳しく説明する。上記したように、高い光強度を得るためには、光放出面と空気との界面における全反射により外部に取り出されない光の割合を小さくすることにより、光の取り出し効率を高くする必要がある。

【0018】波長 600nm 近傍において、 GaP の屈折率 n が約 3.3、 GaAs の屈折率 n が約 3.8 であることから、それらの混晶である GaAsP の屈折率 n は、約 3.3～約 3.8 である。このように大きな屈折率 n から屈折率 = 1 の空気へ光が入射する場合の全反射臨界角 θ は、

【0019】

【数 1】 $\theta = \sin^{-1}(1/n)$

【0020】で表わされるので、屈折率 n = 約 3.3～約 3.8 の GaAsP の場合、全反射臨界角 θ = 約 15° ～約 18° となる。

【0021】すなわち、光放出面が図 2 に示すように平面の場合は、平面に対して垂直に近い角度で、かつこの全反射臨界角 θ よりも小さい角度内で界面に到達した光のみが、空气中に放出される〔図 2 (A)〕。そして、全反射臨界角 θ よりも大きな角度で界面に到達した光は全反射してしまい、結晶内部に反射して吸収されてしまう〔図 2 (B)〕。

【0022】そこで、光放出面と空気との界面を平面ではなく、微細な凹凸が形成されるように湿式エッチングにより粗面化するのである。図 3 に示すように、界面に微細な凹凸が形成されると、全反射臨界角 θ よりも大きな角度で界面に到達した光に対しても、局部的には全反射臨界角 θ よりも小さい角度を有する凸面が存在するので、その凸面から光が空气中に透過することができるのである〔図 3 (A)〕。

【0023】 GaAsP 混晶の場合、微細な凹凸粒径は、 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい〔図 3 (A)〕。微細な凹凸の粒径が $3\mu\text{m}$ を越える場合には、上記光の波長に対しては凹凸が緩やかすぎて局部的な鏡面として作用する〔図 3 (B)〕。また逆に、微細な凹凸の粒径が $0.3\mu\text{m}$ に満たない場合には、光の波長に対する凹凸のレベルが小さすぎて実質的に鏡面と同じになってしまう〔図 3 (C)〕。ここで、本発明において微細な凹凸の粒径とは、図 3 に示すように、ある凸状物の立ち上がりから隣接する凸状物の立ち上がりまでの長さのことである。また、図 3 において、界面の微細な凹凸は半円の連続として描写してあるが、空気側に突起した断面円弧状の凹凸が密集して形成されていればよい。

【0024】図 1 において、粒径が $0.3\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下の微細な凹凸を有する粗面を、主表面 6 のみならず、ペレット側面 8 (8a, 8b、さらに図 1 に示されていない他の 2 側面を含む) にも形成すると、光の取り出し効果が一層高くなる。

【0025】次に、本発明に係る発光ダイオードの製造方法について、図 4 を用いて説明する。

【0026】まず、主表面の面方位が (100) である n 型 GaP 単結晶基板 1 上に、 n 型 GaP エピタキシャル層 2、混晶率 x が変化する n 型 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Px}$ 混晶率変化層 3、窒素を添加した n 型 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Px}$ 混晶率一定層 4、5 を順次積層した後に、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Px}$ 混晶率一定層 5 の表面より亜鉛 Zn を拡散させて該 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Px}$ 混晶率一定層 5 を p 型に反転させ、混晶率一定層 4 と 5 の境界に $p-n$ 接合を有する GaAsP エピタキシャルウェーハ 10 を得る〔工程 (A)〕。

【0027】続いて、 GaAsP エピタキシャルウェー

ハ10の主表面6と主裏面7に金合金を蒸着して、p側電極11とn側電極12を形成する〔工程(B)〕。そして、n型電極12を覆うようにして粘着シート13にGaAsPエピタキシャルウェーハ10を貼り付けて、該GaAsPエピタキシャルウェーハ10をダイシングにより0.3mm×0.3mm□のペレット20に切断する〔工程(C)〕。

【0028】さらに、切断されたペレット20を、96%硫酸 H_2SO_4 : 32%過酸化水素 H_2O_2 : 水 H_2O = 3 : 1 : 1の組成比(容量)の第1のエッチング液で2分間エッチングを行い、ダイシングにより生じた加工歪を除去する〔工程(D)〕。

【0029】次に、粒径が0.3 μm 以上3 μm 以下の微細な凹凸を、GaAsP系ペレット20の主表面6及び側面8に形成するため、ペレット20を臭素 Br_2 又は沃素 I_2 を水溶液中に含む第2のエッチング液で処理する〔工程(F)〕。従来、GaAsP混晶の粗面化処理のために、 Br_2 又は I_2 を含むエッチング液は用いられていなかった。このエッチングの際、ペレット20の主裏面7を粘着シート13で覆って第2のエッチング液から保護し、粗面化されないようにする。主裏面7は、粗面よりも鏡面状態のほうが主裏面7側から光が逃げないので取り出し効果を向上させることができて好ましい。

【0030】より具体的には、 Br_2 又は I_2 の他に、 Br_2 又は I_2 が1部に対し、硝酸 HNO_3 を40部～80部、弗化水素 HF を40部～300部、酢酸 CH_3COOH を400部～2000部のモル組成比で水溶液中にさらに含む第2のエッチング液を調整後、該第2のエッチング液中でGaAsP系ペレット20の主表面6及び側面8a、8b等を所定時間エッチングし、粒径が0.3 μm 以上3 μm 以下の微細な凹凸を有する粗面を形成する。最適なエッチング時間は、GaAsP系ペレットの混晶率やエッチング液の組成により多少異なる。上記第2のエッチング液はGaAsP混晶のみならず、ペレット20の側面に一部露出しているGaPをも粗面化するので、第2のエッチング液に曝されている主表面6及び側面8a、8b等全体が粗面化される。

【0031】

【実施例】以下に、本発明におけるエッチング条件と、該エッチングにより得られた微細な凹凸を有するGaAsP混晶をペレットの構成材料とする発光ダイオードの光度とについて、さらに具体的な例をあげて説明する。以下の具体例は例示的に示されるもので、限定的に解釈されるべきでないことはいふまでもない。

【0032】(実施例1) 96%硫酸 H_2SO_4 : 32%過酸化水素 H_2O_2 : 水 H_2O = 3 : 1 : 1の組成比(容量)の第1のエッチング液で2分間エッチングを行って〔図4(D)〕、ダイシングにより生じた加工歪を除去し、さらに、主表面の面方位が(100)である前

記GaAsP系ペレット20を、 I_2 が1部に対し、硝酸を60部、弗化水素を200部、酢酸を800部のモル組成比で水溶液中に含む30℃の第2のエッチング液中で75秒間処理して、GaAsP系ペレット20の主表面6及び側面8a、8b等に粒径が0.3 μm 以上3 μm 以下の微細な凹凸を形成する〔図4(F)〕。

【0033】続いて、図5に示すように、GaAsP系ペレット20をステム34上に銀ペースト36を介して固着し、金細線32でワイヤボンディング後、透明エポキシ樹脂38でモールドして発光ダイオード30を作成した。

【0034】次に、作成した発光ダイオード30に対して20mAの直流電流を流し、発光波長580nmの黄色光の光度を測定した〔図4(G)〕。光度の測定結果は、表1(A)に示す。次に示す比較例1と比較すると、光度は88%向上した。この光度の向上は、ペレット20の表面を粗面化することにより取り出し効果が向上したことを意味する。

【0035】(比較例1) GaAsP系ペレット20の主表面6及び側面8a、8bに微細な凹凸を形成するエッチングを施さないこと以外は実施例1と全く同様にして作成した発光ダイオード30に対して20mAの直流電流を流し、光度の測定をした結果を表1(B)に示す。

【0036】(実施例2) 実施例1と同様にして、波長586nmの黄色光を発光する発光ダイオード30を作成し、その光度を測定した〔表1(C)〕。次に示す比較例2と比較すると、光度は73%向上した。

【0037】(比較例2) GaAsP系ペレット20の主表面6及び側面8a、8b等に微細な凹凸を形成するエッチングを施さないこと以外は実施例2と全く同様にして作成した発光ダイオード30に対して20mAの直流電流を流し、光度の測定をした結果を表1(D)に示す。

【0038】(実施例3) 実施例1と同様にして、波長605nmの黄褐色光を発光する発光ダイオード30を作成し、その光度を測定した〔表1(E)〕。次に示す比較例3と比較すると、光度は73%向上した。

【0039】(比較例3) GaAsP系ペレット20の主表面6及び側面8a、8b等に微細な凹凸を形成するエッチングを施さないこと以外は実施例3と全く同様にして作成した発光ダイオード30に対して20mAの直流電流を流し、光度の測定をした結果を表1(F)に示す。

【0040】(実施例4) 実施例1と同様にして、波長630nmの橙色光を発光する発光ダイオード30を作成し、その光度を測定した〔表1(G)〕。次に示す比較例4と比較すると、光度は51%向上した。

【0041】(比較例4) GaAsP系ペレット20の主表面6及び8a、8b等に微細な凹凸を形成するエッ

チングを施さないこと以外は実施例 4 と全く同様にして作成した発光ダイオード 30 に対して 20mA の直流電流を流し、光度の測定をした結果を表 1 (H) に示す。

【0042】

【表 1】

		発光波長 (nm)	発光色	光 度 (mcd)	光度の向上率 (%)
(A)	実施例 1	580	黄 色	5.41	88
(B)	比較例 1	580	黄 色	2.88	
(C)	実施例 2	586	黄 色	6.68	73
(D)	比較例 2	586	黄 色	3.86	
(E)	実施例 3	605	黄褐色	4.36	73
(F)	比較例 3	605	黄褐色	2.52	
(G)	実施例 4	630	橙 色	4.55	51
(H)	比較例 4	630	橙 色	3.01	

【0043】ここで、本実施例においては第 2 のエッチング液の調整に沃素 I_2 を用いたが、臭素 Br_2 を沃素 I_2 の場合と同じ組成にして用いることにより、同様の結果が得られる。

【0044】また、本実施例においては黄色、黄褐色、橙色を発色する発光ダイオードについて記載したが、赤色を発色する発光ダイオードについても同様な効果が得られる。さらにまた、本実施例においては p 側電極 11 を主表面 6 上に形成した後に粗面化処理を施したので、p 側電極 11 の下表面は粗面化されていないが、p 側電極を形成する前に粗面化処理を施すと、主表面 6 全体を粗面にすることができることは言うまでもない。

【0045】

【発明の効果】以上述べたごとく、本発明によると、GaAsP 系ペレットの表面を粗面化して微細な凹凸を形成することにより取り出し効果を向上させることができる結果、従来よりも約 50%～約 90% の光度の向上を達成することができる。また、GaAsP 系ペレットの主表面の粗面化は、 Br_2 又は I_2 を水溶液中含むエッチング液を用いることにより達成できる。より具体的には、さらに、硝酸、弗化水素、酢酸を水溶液中含むエッチング液で粗面化処理することにより、GaAsP ペレット 20 の主表面及び側面に微細な凹凸を形成することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の発光ダイオード用ペレットの主表面

及び側面を示す概略断面図である。

【図 2】 光放出面に対する光の到達角度と光の透過及び反射状態を示す説明図で、図 2 (A) は光が透過する場合、図 2 (B) は光が反射する場合をそれぞれ示す。

【図 3】 光放出面に微細な凹凸を形成した場合の光の到達角度と光の透過及び反射状態を示す説明図で、図 3 (A) は凹凸の粒径が $0.3\mu m$ 以上 $3\mu m$ 以下である場合、図 3 (B) は凹凸の粒径が $3\mu m$ を越える場合及び図 3 (C) は $0.3\mu m$ に満たない場合をそれぞれ示す。

【図 4】 本発明の発光ダイオードの製造方法の手順を示すフローチャートである。

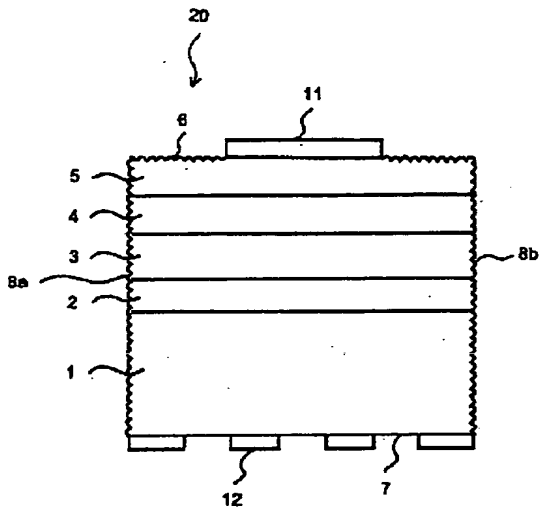
【図 5】 発光ダイオードの作成例を示す説明図である。

【図 6】 従来の発光ダイオード用ペレットの主表面及び側面を示す概略断面図である。

【符号の説明】

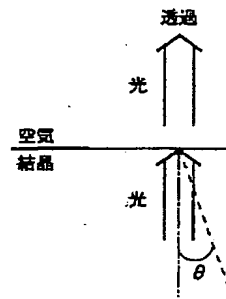
1 : n 型 GaP 単結晶基板、2 : n 型 GaP エピタキシャル層、3 : n 型 $GaAs_{1-x}P_x$ 混晶率変化層、4, 5 : n 型 $GaAs_{1-x}P_x$ 混晶率一定層、6 : 主表面、6 : ペレットの主表面、7 : 主裏面、8a, 8b : ペレット側面、10 : GaAsP エピタキシャルウェーハ、11 : p 側電極、12 : n 側電極、13 : 第 1 の粘着シート、20 : ペレット、30 : 発光ダイオード、32 : 金細線、34 : ステム、36 : 銀ペースト、38 : 透明エポキシ樹脂、 θ : 全反射臨界角。

【図1】

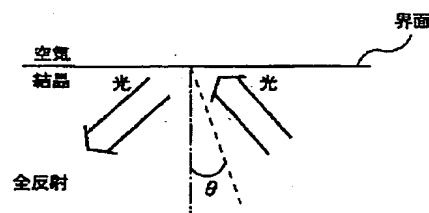


【図2】

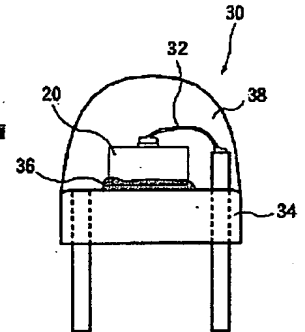
(A)



(B)

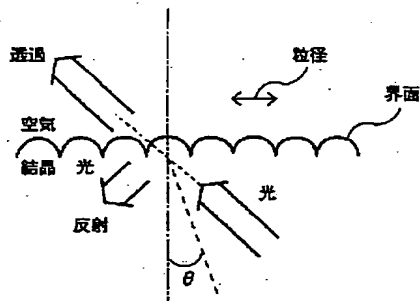


【図5】

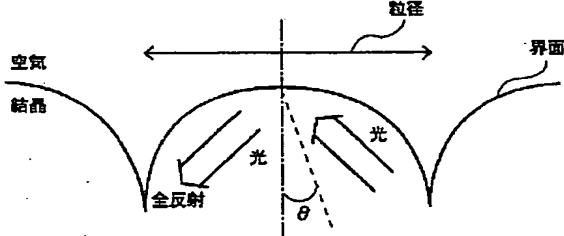


【図3】

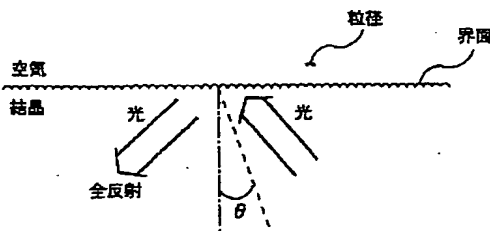
(A)



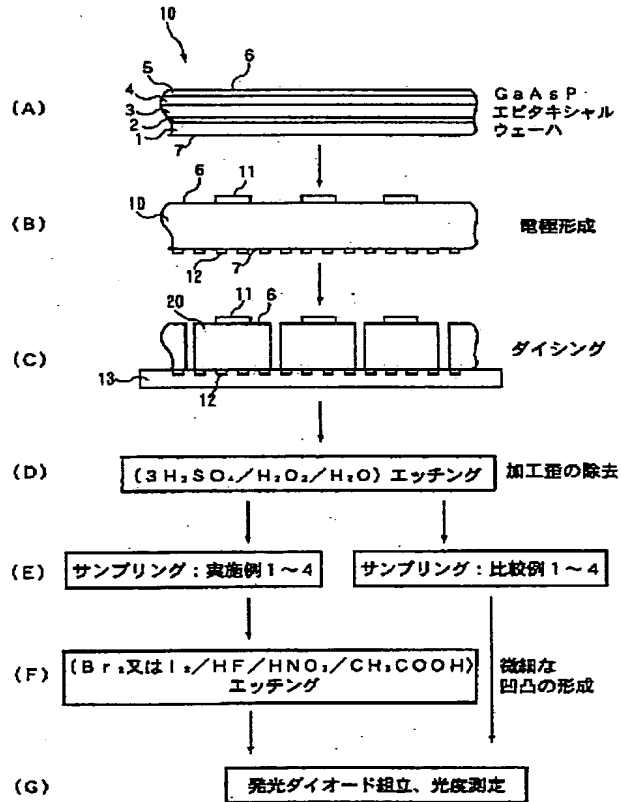
(B)



(C)



【図4】



【図 6】

